

一次元ナノ細孔体を利用した分子包接と物資創製

著者	棚村 好彦
号	45
学位授与番号	1948
URL	http://hdl.handle.net/10097/38958

氏 名・(本籍)	たなむらよしひこ 棚村好彦
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 1 9 4 8 号
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科, 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学 位 論 文 題 目	一次元ナノ細孔体を利用した分子包接と物質創製
論文審査委員	(主査) 教 授 寺 前 紀 夫 教 授 伊 藤 翼, 小 林 長 夫

論 文 目 次

第一章 序論	
第二章 MCM-41の合成と評価	
第三章 アルキル基修飾ナノ細孔空間の環境	
第四章 ペリレン包接体の蛍光特性	
第五章 CVD法による金属フタロシアニンのShip-in-a-Bottle合成：分子配列制御と一次元高分子合成	
第六章 総括	

論 文 内 容 要 旨

【第一章】 MCM-41やFSM-16に代表されるシリカ一次元ナノ細孔体は界面活性剤棒状ミセル集合体を鋳型として合成され、均一な円筒状細孔が蜂の巣状に配列した規則構造を有する。この細孔は1.5-10 nmの範囲で孔径を任意に制御することが可能であり、広大な比表面積を提供することから注目を集めている。この物質系に関してはこれまで触媒利用をはじめ、様々な試みがなされているが、この空間規制された微小場を利用して分子合成を行い、細孔の高い一次元構造を利用した配列制御を行うことで、新たな物性の発現が期待される。そこで本研究では、MCM-41細孔のサイズおよび一次元性に注目した分子包接場としての評価、ならびに細孔構造を利用した物質創製を目的とした。

【第二章】 コロイダルシリカと塩化ドデシルトリメチルアンモニウムの水熱処理で形成された有機無機複合体(pre-MCM)を焼成することでMCM-41を得た。透過型電子顕微鏡(TEM), X線粉末回折(XRD), 気体窒素吸着測定等の解析により、合成したMCM-41が1000 m²/g以上の高比表面積であること、規則的にハニカム状配列した均一細孔径(2.5 nm)の円筒状細孔を有することを確認した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)測定の結果、粒径数百nmの平板状粒子であることを確認した。

【第三章】化学修飾ナノ細孔体における細孔サイズと修飾分子の大きさが細孔内の疎水性に及ぼす効果を検討することは、分子包接場としての応用展開を図る上で大変興味深い。そこで、アルキル基を化学修飾したナノ細孔体を創製し、極性環境蛍光プローブとして知られるANS(1-アニリノ-8-ナフタレンスルホン酸)を用いて修飾細孔内における極性環境を評価した。ここでは各種アルキルジメチルクロロシラン $[(C_nH_{2n+1})(CH_3)_2SiCl; n=1, 4, 8, 10]$ を直接pre-MCMに作用させることにより、異なる長さのアルキル基を有するMCM-41を作製した(C_n -MCM)。修飾直後の各 C_n -MCMに対する元素分析の結果、アルキル修飾量は鎖長によらずほぼ一定であった。続いて C_n -MCMをANS-2%メタノール水溶液中で振とうしてANSを吸着させた。この C_n -MCMに対して時間分解蛍光測定を行い、スペクトルおよび寿命解析を行った。また、比較として、アルキル基($n=10$)を修飾したシリカゲル(平均細孔径:130 nm)についても同様の操作を行った(C_{10} -Silica)。 C_n -MCMに対する時間分解蛍光測定より、アルキル鎖長の増加に伴う極大波長の短波長シフトおよび、寿命値の長寿命化が観測されたことから、細孔内部の疎水性が増大していることが明らかとなった。寿命値は1 ns程度の単寿命成分(τ_1)と、4 ns以上の長寿命成分(τ_2)が得られ、二種の吸着状態が存在することが示唆された。 C_{10} -Silicaについては、蛍光極大波長および寿命値、いずれの値もアルキル鎖長の同じ C_{10} -MCMより疎水性が小さいことを示した。 C_{10} -Silica細孔はANS分子の立場からはほぼ平坦表面とみなすことができ、 C_{10} -MCMのような細孔内での全方位的な相互作用がはたらかないものと考えられる。また、よりアルキル鎖長の短い C_1 -MCMに比較しても C_{10} -Silicaは疎水性が小さいことから、 C_n -MCMでは強力な疎水場が形成されていることが明らかとなった。

【第四章】各MCM-41微粒子(粒径数百nm)細孔の一次元構造に由来する分子包接体の物性を計測するためには、単一の粒子を個々に評価する必要がある。そこで、蛍光分子(ペリレン)を気相導入したMCM-41(Pery-MCM)の各単一微粒子に対して共焦点顕微レーザー蛍光法を適用した。MCM-41を真空加熱処理した後に、230℃、 5×10^{-6} Torr下で気相からペリレンを細孔中に包接させることでPery-MCMを作製した。ペリレン充填率を変化させたPery-MCM微粒子集団の反射蛍光スペクトルを測定した結果、充填率の増加に伴って分子集合体に由来する発光が顕著になることがわかった。続いて、最も分子集合体形成が高いと思われるPery-MCM(充填率:100%)をカバーガラス上に分散させ、顕微蛍光測定に供した。Ti:Sapphireレーザーの第二高調波(414 nm)を励起光源として顕微鏡に導入し、対物レンズで試料表面に集光した。試料から発する蛍光を共焦点光学系で検出しつつ試料をX Y走査することで、 $1 \mu m \times 1 \mu m$ の領域に存在するPery-MCMからの蛍光強度分布が $0.1 \mu m$ ステップで観測された。また各粒子からの蛍光強度に励起偏光依存性が観測されたことから、Pery-MCM微粒子の細孔は基板に対して平行に存在し、細孔内でペリレン分子集合体が配向していることが示唆された。

【第五章】CVD(化学気相蒸着)法を利用して銅および亜鉛フタロシアニン(MPc; $M=Cu, Zn$)を細孔内で合成し、分子配列性に関する分光学的評価を行った。細孔内表面に金属イオンを吸着させ真空加熱処理したもの(M-MCM)と、1,2-ジシアノベンゼン(DCNB)をそれぞれ同一のガラス製容器に真空封入した(1×10^{-6} Torr)。この容器を180℃で加熱し、DCNBを気体で細孔中に導入して反応させた。反応物に対する抽出液の吸収スペクトルよりMPcの生成を確認した。また、気体窒素吸着測定よりDCNBの反応量に応じた細孔容積の減少が観測され、細孔中でのMPc分子の生成が明らかとなった。続いて、細孔内におけるMPcに関する分子配列情報を得るために拡散反射スペクトルを測定し、Q-band領域(600-700 nm)の変化を検討した。MPc生成量が極めて少ない場合は溶液中スペクトルに類似したシャープな形状が得られたが、DCNB反応量の増加に伴い、短波長側、次いで、長波長側に幅広い吸収帯が出現した。励起子分裂理論に基づく考察により、これらのスペクトル変化がMPc生成量の増加に伴う会合状態の変化であることが示唆された。

よって、本法はナノ細孔中での分子配列制御法となり得るものと考えられる。

次に、DCNBの代わりにTCNB(1,2,4,5-テトラシアノベンゼン)を用いて同様のCVD反応を行った。試料として200℃で反応させたものと、これをさらに450℃に加熱したものを作製した。反応後、フッ酸によるMCM-41シリカ骨格の分解を経て生成物を抽出し、それぞれの赤外スペクトル(KBr法)および、濃硫酸中における吸収スペクトルを測定した。200℃で反応させた場合、細孔中ではオクタシアノ金属フタロシアニン[MPc(CN)₈]の生成を確認した。一方450℃まで加熱した場合では、MPc(CN)₈に比べてC≡N伸縮振動強度が低下し、吸収スペクトルにおいてQ-band(600-800 nm)が近赤外領域(~1000 nm)まで大きくシフトしていることから、MCM-41細孔内において高分子金属フタロシアニン(poly-MPc)が生成したと考えられる。バルクでは通常二次元平面ポリマーが生成するが、一次元細孔を反応場とすることで空間的に規制された反応を達成し得た。

【第六章】第三章では、化学修飾ナノ細孔における分子包接について、細孔および修飾分子、そして包摂される分子のそれぞれの大きさ関係が重要であることを指摘した。この知見に基づいてナノ細孔内に分子認識場を構築した場合には、多点認識による高い選択性を獲得することが期待され、本章の内容はより複雑な分子認識に対応した化学修飾ナノ細孔場の設計指針となると考えられる。

第四章および第五章についてはMCM-41の一次元性に注目した研究であり、それぞれ一次元細孔内での分子包接・合成を達成し、同時にそれらの配列制御の可能性を述べた。これらの結果を一次元構造体の合成条件にフィードバックすることで、一次元配列に特有な物性の発現が期待できる量子細線等のメゾスコピックデバイスの開発に寄与するものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文の目的は、シリカ細孔体MCM-41のnmオーダーの細孔サイズおよび高度な一次元細孔構造に注目した分子包接場としての評価、ならびに細孔構造を利用した物質創製である。

第一章においては一次元ナノ細孔体に関する研究の現状についてまとめている。第二章では本研究で使用するMCM-41を既報により合成し、各種方法により構造確認を行っている。

第三章では、MCM-41の細孔サイズに注目した研究として、アルキル基を化学修飾したナノ細孔体を創製し、極性環境蛍光プローブを用いて修飾細孔内における極性環境を評価した。この結果、化学修飾ナノ細孔における分子包接において、細孔および修飾分子、そして包接される分子のそれぞれの大きさ関係が重要であることを指摘した。本章の内容はより複雑な分子認識に対応した化学修飾ナノ細孔場の設計指針となると考えられ、ナノ細孔内に分子認識場を構築した場合には、多点認識による高い選択性を備えた新規化学センサーや分離捕集剤等の開発が期待できる。

第四章においては蛍光分子であるペリレンを気相導入したMCM-41(Pery-MCM)を作製し、MCM-41細孔の一次元構造に由来する物性を計測するのに必要な評価手段として、Pery-MCMの単一微粒子に対して走査型共焦点顕微レーザー蛍光法を適用した。この結果Pery-MCMからの蛍光強度に励起偏光依存性が観測され、細孔内でのペリレン分子集合体の配向が示唆された。

第五章ではCVD法を用いた、MCM-41細孔中における金属フタロシアニン(MPc)類のShip-in-a-Bottle合成と分子配列制御について述べている。前半においては1,2-ジシアノベンゼンを用いたCVD法により、MCM-41細孔内におけるMPcの合成に成功した。また、生成したMPcの分子集合体構造が反応量に応じて変化することを明らかにし、本法がナノ細孔中での分子配列制御法となり得ることを示した。後半においては、1,2,4,5-テトラシアノベンゼンを用いた同様の反応の結果、一次元平面Mpc高分子と思われる生成物が得られたことを述べた。バルクでは通常二次元的に起こる反応が細孔内で一次元方向に規制されたと考えられ、一次元細孔構造を鋳型とした空間規制合成を達成したといえる。第四章および第五章についてはMCM-41の一次元性に注目した研究であり、量子細線等のメゾスコピックデバイスの開発に寄与するものと考えられる。

以上の研究成果は論文提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、棚村好彦君提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。